

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 2 月 26 日 (26.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/016575 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07C 15/62, C09K 11/06, H05B 33/14, 33/22  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010071  
(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 7 日 (07.08.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2002-234833 2002 年 8 月 12 日 (12.08.2002) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池田 秀嗣 (IKEDA, Hidetsugu) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 松浦 正英 (MATSUURA, Masahide) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 川村 久幸 (KAWAMURA, Hisayuki) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).  
(74) 代理人: 大谷 保 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目25番2号ブリヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).  
(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.  
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).  
添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 2004/016575 A1

(54) Title: OLIGOARYLENE DERIVATIVES AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES MADE BY USING THE SAME

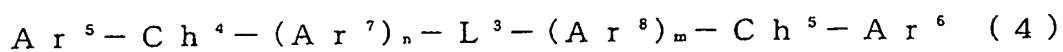
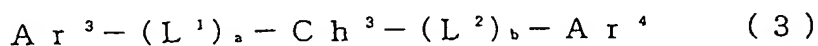
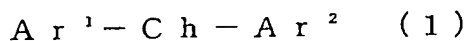
(54) 発明の名称: オリゴアリーレン誘導体及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) Abstract: Oligoarylene derivatives of the general formulae (1) to (4) capable of emitting blue light at high luminous efficiency; and organic electroluminescent devices made by using the same: (1) (2) (3) (4) wherein Ch, Ch<sup>1</sup> and Ch<sup>2</sup> are each at least one fused aromatic ring which may be substituted and has 14 to 20 nuclear constituent atoms; Ch<sup>3</sup>, Ch<sup>4</sup> and Ch<sup>5</sup> are each optionally substituted arylene having 14 to 20 nuclear constituent atoms; Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>5</sup> and Ar<sup>6</sup> are each optionally substituted aryl having 5 to 30 nuclear constituent atoms; Ar<sup>7</sup> and Ar<sup>8</sup> are each optionally substituted arylene having 5 to 30 nuclear constituent atoms; L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> and L<sup>3</sup> are each a connecting group; and a, b, n and m are each an integer of 0 to 1.



(57) 要約:

高発光効率の青色発光が可能な下記一般式(1)～(4)のオリゴアリーレン誘導体及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

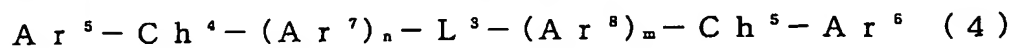
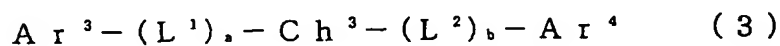
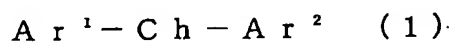


(式中、Ch、Ch<sup>1</sup>及びCh<sup>2</sup>は少なくとも一つの置換もしくは無置換の核原子数14～20の縮合芳香族環であり、Ch<sup>3</sup>、Ch<sup>4</sup>及びCh<sup>5</sup>は置換もしくは無置換の核原子数14～20のアリーレン基であり、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>、Ar<sup>5</sup>及びAr<sup>6</sup>は置換もしくは無置換の核原子数5～30のアリール基であり、Ar<sup>7</sup>及びAr<sup>8</sup>は置換もしくは無置換の核原子数5～30のアリーレン基であり、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>及びL<sup>3</sup>は連結基であり、a、b、n及びmは0～1の整数である。)



## (57) 要約:

高発光効率の青色発光が可能な下記一般式(1)～(4)のオリゴアリーレン誘導体及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。



(式中、Ch、Ch<sup>1</sup>及びCh<sup>2</sup>は少なくとも一つの置換もしくは無置換の核原子数14～20の縮合芳香族環であり、Ch<sup>3</sup>、Ch<sup>4</sup>及びCh<sup>5</sup>は置換もしくは無置換の核原子数14～20のアリーレン基であり、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>、Ar<sup>5</sup>及びAr<sup>6</sup>は置換もしくは無置換の核原子数5～30のアリール基であり、Ar<sup>7</sup>及びAr<sup>8</sup>は置換もしくは無置換の核原子数5～30のアリーレン基であり、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>及びL<sup>3</sup>は連結基であり、a、b、n及びmは0～1の整数である。)

## 明 細 書

オリゴアリーレン誘導体及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子

## 技術分野

本発明は、オリゴアリーレン誘導体及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、さらに詳しくは、発光効率が高い青色発光が可能なオリゴアリーレン誘導体及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

## 背景技術

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下エレクトロルミネッセンスをELと略記することがある）は、電界を印加することより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。イーストマン・コダック社のC. W. Tangらによる積層型素子による低電圧駆動有機EL素子の報告（C. W. Tang, S. A. Vanslyke, アプライドフィジックスレターズ（Applied Physics Letters）, 51巻、913頁、1987年等）がなされて以来、有機材料を構成材料とする有機EL素子に関する研究が盛んに行われている。Tangらは、トリス（8-ヒドロキシキノリノールアルミニウム）を発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層に用いている。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めること、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生成効率を高めること、発光層内で生成した励起子を閉じ込めること等が挙げられる。この例のように有機EL素子の素子構造としては、正孔輸送（注入）層、電子輸送発光層の2層型、または正孔輸送（注入）層、発光層、電子輸送（注入）層の3層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では注入された正孔

と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の工夫がなされている。

また、発光材料としてはトリス（８－キノリノラート）アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等の発光材料が知られており、それらからは青色から赤色までの可視領域の発光が得られることが報告されており、カラー表示素子の実現が期待されている（例えば、特開平８－２３９６５５号公報、特開平７－１３８５６１号公報、特開平３－２００２８９号公報等）。

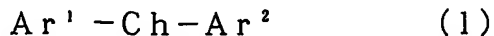
しかし、青色発光素子に関しては、信頼性が高く安定な素子を提供する青色発光材料は少ない。一般に、青色発光材料は結晶性が高い。例えば、ジフェニルアントラセンは高い蛍光量子収率を持つにも関わらず、結晶性が高く、この化合物を発光材料に用いて、素子を作製しても高発光効率で信頼性の高い素子を提供できなかった〔C. Adachi, et al., Appli. Phys. Lett., 56, 799 (1990)〕。

#### 発明の開示

本発明は、前記の課題を解決するためなされたもので、発光効率が高い青色発光が可能なオリゴアリーレン誘導体及びそれを利用した有機ＥＬ素子を提供することを目的とする。

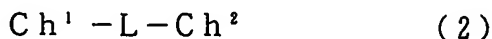
本発明者らは、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、下記一般式（１）～（４）のいずれかで表される特定構造のオリゴアリーレン誘導体を有機ＥＬ素子の発光材料や正孔輸送材料として用いることにより、発光効率が高い青色発光が可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記一般式（１）～（４）のいずれかで表されるオリゴアリーレン誘導体を提供するものである。

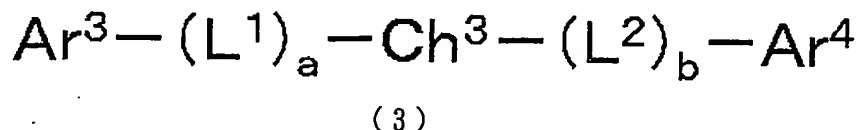


（式中、Chは、少なくともひとつの置換もしくは無置換の核炭素数１４～２０の縮合芳香族環を有する基である。

Ar<sup>1</sup> 及び Ar<sup>2</sup> は、それぞれ置換もしくは無置換の核原子数 5～30 のアリーレン基であり、同一でも異なってもよい。）



（式中、L は連結基である。Ch<sup>1</sup> 及び Ch<sup>2</sup> は、それぞれ少なくともひとつの置換もしくは無置換の核炭素数 14～20 の縮合芳香族環を有する基であり、同一でも異なってもよい。）

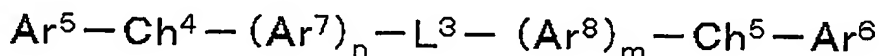


（式中、Ch<sup>3</sup> は、置換もしくは無置換の核炭素数 14～20 のアリーレン基である。

L<sup>1</sup> 及び L<sup>2</sup> は、それぞれ連結基であり、同一でも異なってもよい。a 及び b は、それぞれ 0～1 の整数である。

Ar<sup>3</sup> 及び Ar<sup>4</sup> は、それぞれ置換もしくは無置換の核原子数 5～30 のアリーレン基であり、同一でも異なってもよい。

ただし、Ch<sup>3</sup> が置換もしくは無置換のピレン残基である場合、Ar<sup>3</sup> 及び／又は Ar<sup>4</sup> は、置換もしくは無置換のβ-ナフチル誘導体である。）



(4)

（式中、L<sup>3</sup> は連結基である。Ch<sup>4</sup> 及び Ch<sup>5</sup> は、それぞれ置換もしくは無置換の核原子数 14～20 のアリーレン基であり、同一でも異なってもよい。

Ar<sup>5</sup> 及び Ar<sup>6</sup> は、それぞれ置換もしくは無置換の核原子数 5～30 のアリーレン基であり、同一でも異なってもよい。

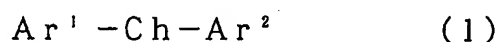
Ar<sup>7</sup> 及び Ar<sup>8</sup> は、それぞれ置換もしくは無置換の核原子数 5～30 のアリーレン基であり、同一でも異なってもよい。n 及び m は、それぞれ 0～1 の

整数である。)

また、本発明は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記一般式(1)～(4)のいずれかで表されるオリゴアリーレン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機EL素子を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のオリゴアリーレン誘導体は、下記一般式(1)又は(2)で表されるものである。



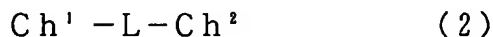
Chは、少なくともひとつの置換もしくは無置換の核炭素数14～20の縮合芳香族環を有する基である。

Chが示す縮合芳香族環としては、フェナンスレン、ピレン、クリセン、トリフェニレン又はペリレン等が挙げられ、ピレン又はクリセンが好ましい。

Ar<sup>1</sup> 及び Ar<sup>2</sup> は、それぞれ置換もしくは無置換の核原子数5～30のアリール基であり、同一でも異なってもよい。

Ar<sup>1</sup> 及び Ar<sup>2</sup> が示す置換もしくは無置換の核原子数5～30のアリール基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、

o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニル基、4''-tert-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、フルオレニル基等が挙げられる。



Lは連結基である。この連結基としては、例えば、単結合、メチレン基、エチレン基、ジメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基、ラクトン環、ペプチド基等の構造を有するものが挙げられ、特に、単結合が好ましい。これらの基は置換されていてもよい。

Ch<sup>1</sup> 及び Ch<sup>2</sup> の縮合芳香族環の例としては、前記 Ch が示す縮合芳香族環と同様のものが挙げられる。

前記一般式(1)は、上記一般式(3)で表されると好ましい。

Ch<sup>3</sup> は、置換もしくは無置換の核炭素数14~20のアリーレン基である。このアリーレン基の例としては、フェナンスレン、ピレン、クリセン、トリフェニレン又はペリレン等の2価の残基が挙げられ、ピレン又はクリセンの2価の残基が好ましい。

L<sup>1</sup> 及び L<sup>2</sup> は、それぞれ連結基であり、同一でも異なってもよい。この連結基の例としては、前記 L が示す連結基と同様のものが挙げられる。これらの基は置換されていてもよい。a及びbは、それぞれ0~1の整数である。

Ar<sup>3</sup> 及び Ar<sup>4</sup> は、それぞれ置換もしくは無置換の核原子数5~30のアリール基であり、同一でも異なってもよい。このアリール基の例としては、前記 Ar<sup>1</sup> 及び Ar<sup>2</sup> が示すアリール基と同様のものが挙げられる。

ただし、Ch<sup>3</sup> が置換もしくは無置換のピレン残基である場合、Ar<sup>3</sup> 及び/又は Ar<sup>4</sup> は、置換もしくは無置換のβ-ナフチル誘導体である。

前記一般式(2)は、上記一般式(4)で表されると好ましい。



$L^3$  は連結基である。この連結基の例としては、前記  $L$  が示す連結基と同様のものが挙げられる。この基は置換されていてもよい。

$Ch^4$  及び  $Ch^5$  は、それぞれ置換もしくは無置換の核原子数 14 ~ 20 のアリーレン基であり、同一でも異なってもよい。このアリーレン基の例としては、フェナンスリレン基、ピレニレン基、クリセニレン基、トリフェニレニレン基又はペリレニレン基等が挙げられ、ピレニレン基又はクリセニレン基が好ましい。

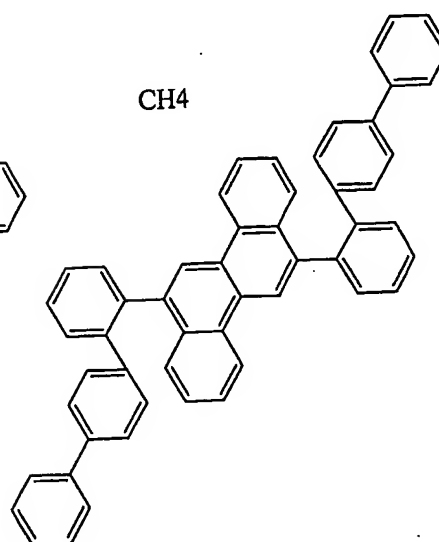
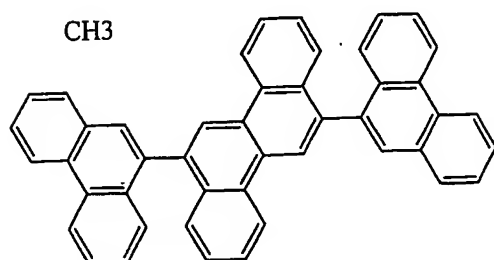
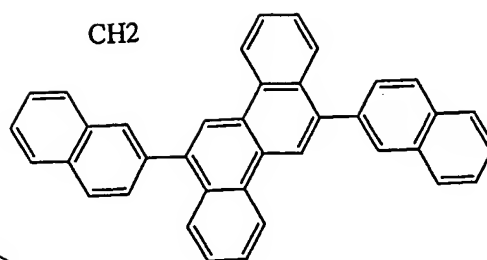
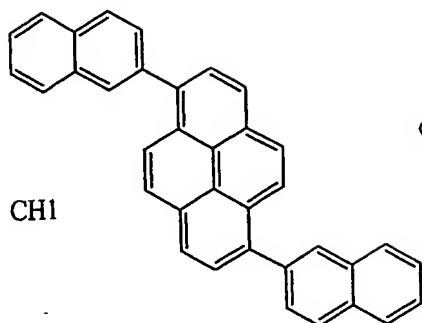
$Ar^5$  及び  $Ar^6$  は、それぞれ置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 30 のアリール基であり、同一でも異なってもよい。このアリール基の例としては、前記  $Ar^1$  及び  $Ar^2$  が示すアリール基と同様のものが挙げられる。

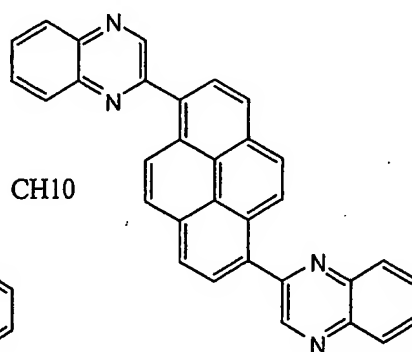
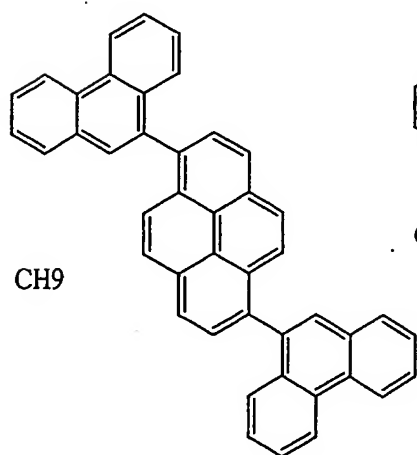
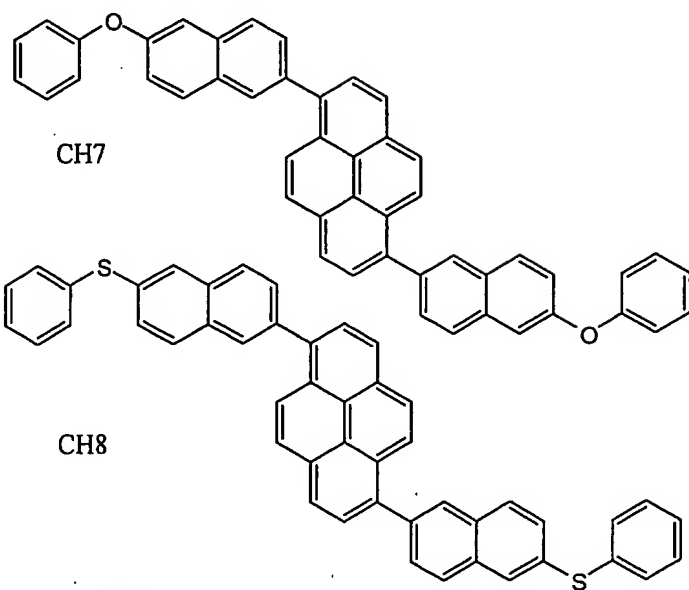
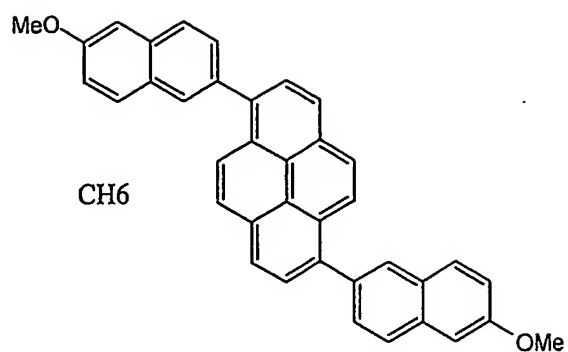
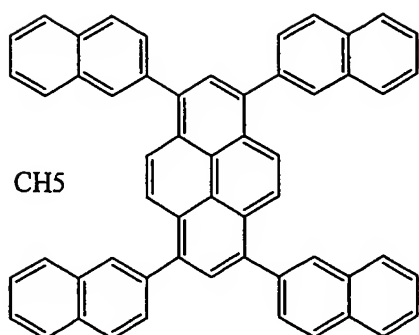
$Ar^7$  及び  $Ar^8$  は、それぞれ置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 30 のアリーレン基であり、同一でも異なってもよい。このアリーレン基の例としては、前記  $Ar^1$  及び  $Ar^2$  が示すアリール基を 2 価の基としたものが挙げられる。 $n$  及び  $m$  は、それぞれ 0 ~ 1 の整数である。

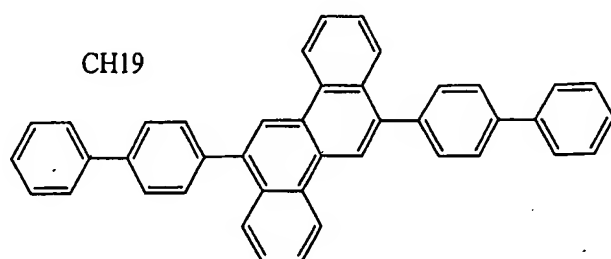
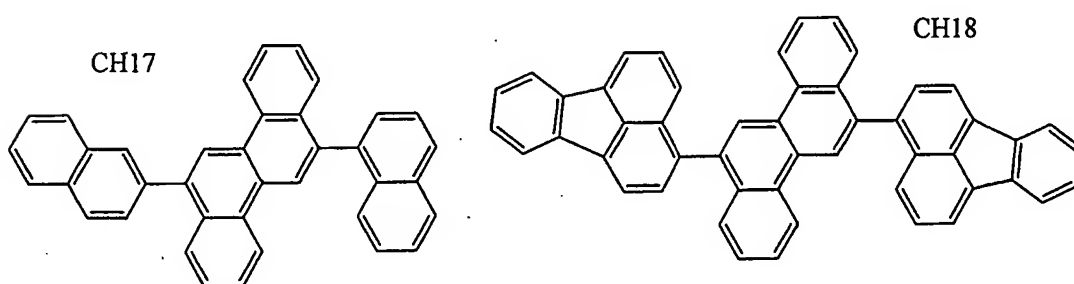
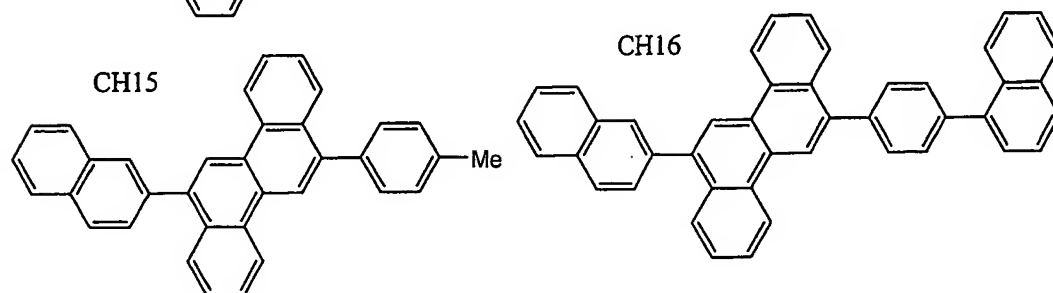
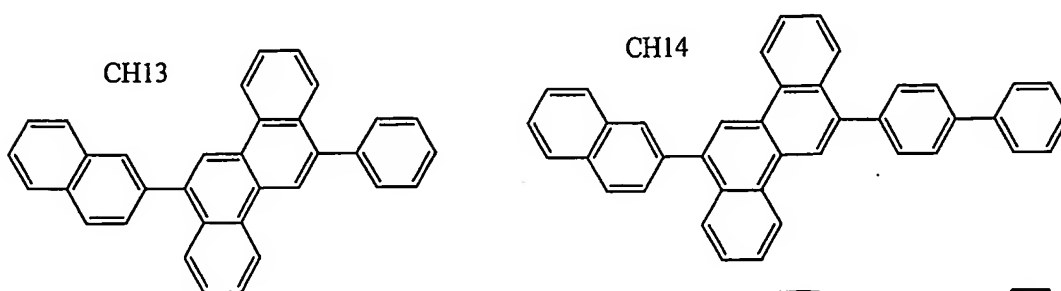
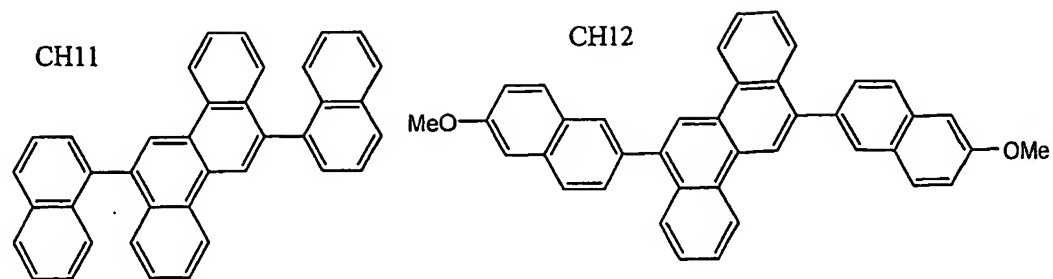
前記  $Ch$ 、 $Ch^1 \sim Ch^5$ 、 $Ar^1 \sim Ar^8$  が示す基における置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシ基、芳香族複素環基、アラルキル基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、又はカルボキシル基などが挙げられる。

また、前記  $L$ 、 $L^1 \sim L^3$  が示す基の置換基としても、これらの基が挙げられる。

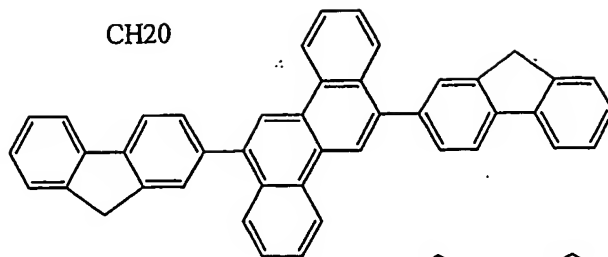
本発明の一般式 (1) ~ (4) で表されるオリゴアリーレン誘導体の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。



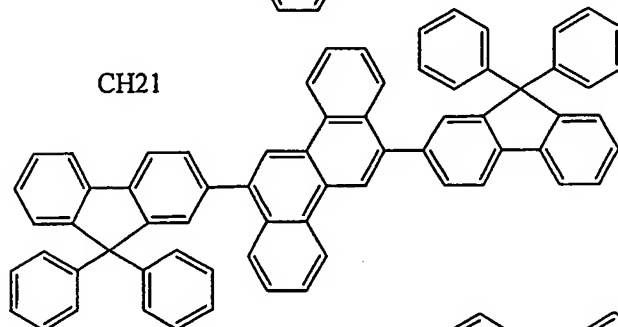




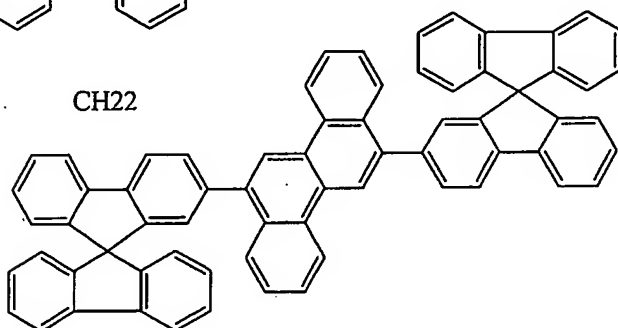
CH20



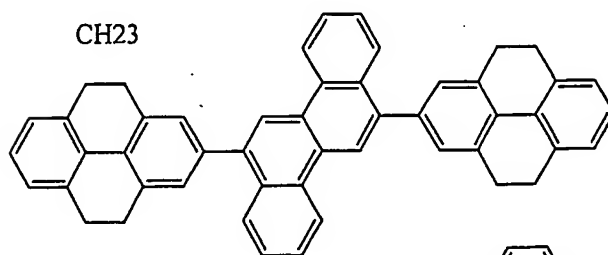
CH21



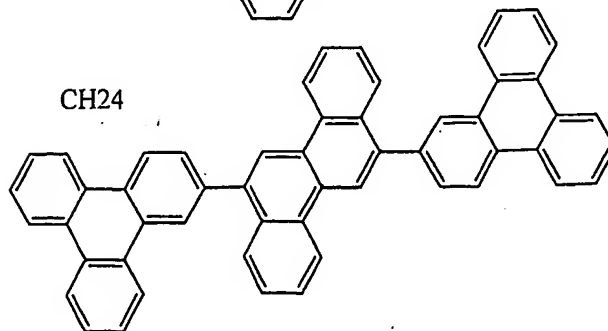
CH22

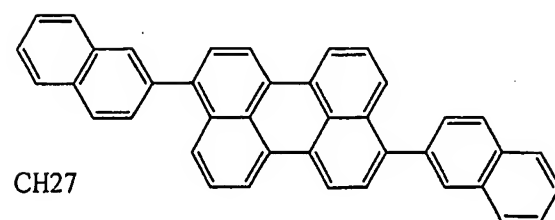
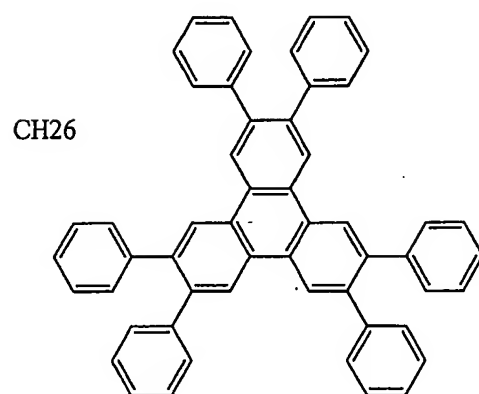
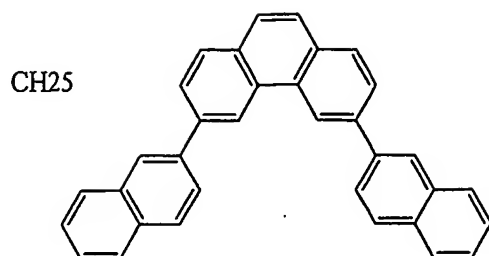


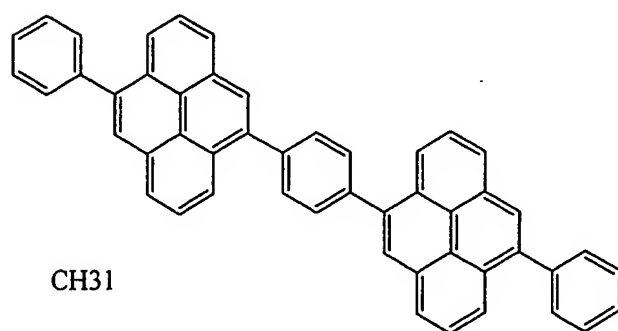
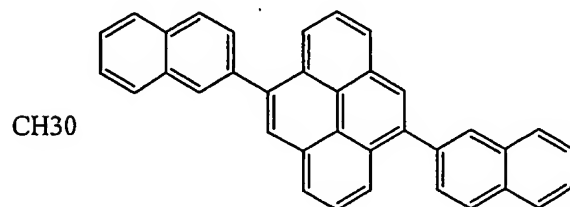
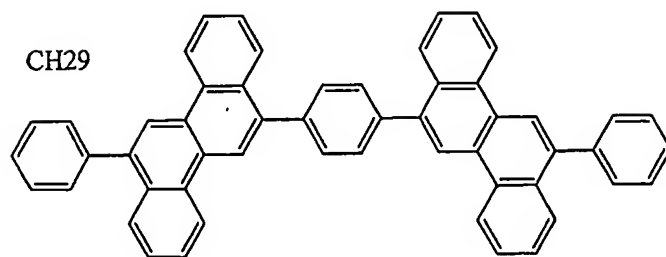
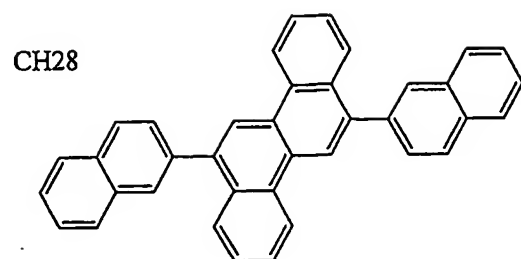
CH23



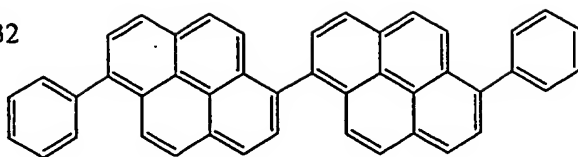
CH24



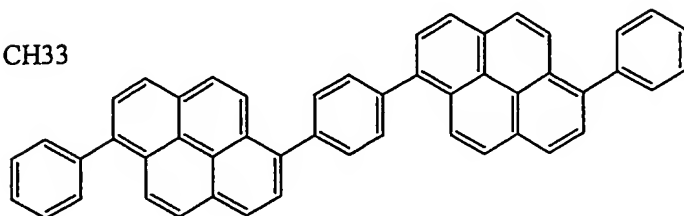




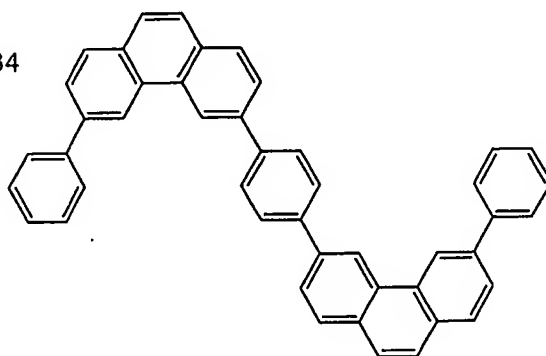
CH32



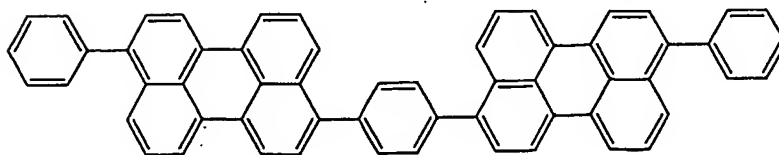
CH33



CH34



CH35





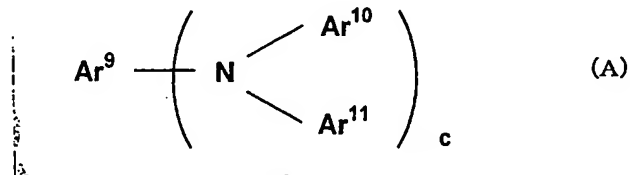
本発明のオリゴアリーレン誘導体は、有機EL素子用発光材料及び正孔輸送材料として用いると好ましい。

本発明の有機EL素子は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記一般式(1)～(4)のいずれかで表されるオリゴアリーレン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する。

前記発光層が、一般式(1)～(4)のいずれかで表されるオリゴアリーレン誘導体を含有すると好ましく、特に発光層が、主成分として含有すると好ましい。

また、本発明の有機EL素子は、前記発光層が、さらにアリールアミン化合物及び/又はスチリルアミン化合物を含有すると好ましい。

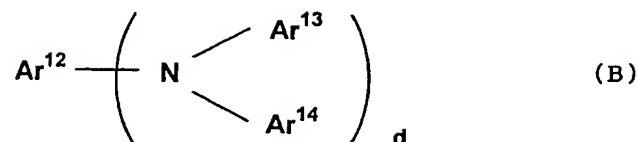
スチリルアミン化合物としては、下記一般式(A)で表されるものが好ましい。



(式中、 $\text{Ar}^9$ は、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、スチルベン基、ジスチリルアリール基から選ばれる基であり、 $\text{Ar}^{10}$ 及び $\text{Ar}^{11}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数が6～20の芳香族基であり、 $\text{Ar}^9$ 、 $\text{Ar}^{10}$ 及び $\text{Ar}^{11}$ は置換されいてもよい。 $c$ は1～4の整数である。さらに好ましくは $\text{Ar}^9$ 又は $\text{Ar}^{10}$ の少なくとも一方はスチリル基で置換されている。)

ここで、炭素数が6～20の芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ターフェニル基等が挙げられる。

アリールアミン化合物としては、下記一般式(B)で表されるものが好ましい。



(式中、 $\text{Ar}^{12} \sim \text{Ar}^{14}$ は、置換もしくは無置換の核炭素数5～40のアリール基である。 $d$ は1～4の整数である。)

ここで、核炭素数が5～40のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ピレニル基、コロニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ピローリル基、フラニル基、チオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、オキサジアゾリル基、ジフェニルアントラニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピリジル基、ベンゾキノリル基、フルオランテニル基、アセナフトフルオランテニル基、スチルベン基等が挙げられる。なお、このアリール基の好ましい置換基としては、炭素数1～6のアルキル基(エチル基、メチル基、*i*-プロピル基、*n*-プロピル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、炭素数1～6のアルコキシ基(エトキシ基、メトキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-プロポキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ベントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、核原子数5～40のアリール基、核原子数5～40のアリール基で置換されたアミノ基、核原子数5～40のアリール基を有するエステル基、炭素数1～6のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

前記有機薄膜層が正孔輸送層を有し、該正孔輸送層が、一般式(1)～(4)のいずれかで表されるオリゴアリーレン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有してもよく、特に主成分として含有すると好ましい。

以下、本発明の有機EL素子の素子構成について説明する。

本発明の有機EL素子の代表的な素子構成としては、

- (1) 陽極／発光層／陰極
- (2) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- (3) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
- (4) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- (5) 陽極／有機半導体層／発光層／陰極
- (6) 陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
- (7) 陽極／有機半導体層／発光層／付着改善層／陰極
- (8) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- (9) 陽極／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (10) 陽極／無機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (11) 陽極／有機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (12) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／絶縁層／陰極
- (13) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極

などの構造を挙げることができる。

これらの中で通常(8)の構成が好ましく用いられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

この有機EL素子は、通常透光性の基板上に作製する。この透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、その透光性については、400～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上であるものが望ましく、さらに平滑な基板を用いるのが好ましい。

このような透光性基板としては、例えば、ガラス板、合成樹脂板などが好適に用いられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英などで成形された板が挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、ポリサルフォン樹脂などの板が挙げら

れる。

次に、上記の陽極としては、仕事関数の大きい（4 e V以上）金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、ITO（インジウムチンオキシド）、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{In-Zn-O}$ などの導電性材料が挙げられる。この陽極を形成するには、これらの電極物質を、蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることができる。この陽極は、上記発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくなるような特性を有していることが望ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百 $\Omega/\square$ 以下のものが好ましい。さらに、陽極の膜厚は、材料にもよるが通常10 nm～1  $\mu\text{m}$ 、好ましくは10～200 nmの範囲で選択される。

次に、陰極としては、仕事関数の小さい（4 e V以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、 $\text{Al/Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Al/LiO}_2$ 、 $\text{Al/LiF}$ 、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。

この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

ここで、発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、さらに、膜厚は通常10 nm～1  $\mu\text{m}$ 、好ましくは50～200 nmである。

本発明の有機EL素子においては、このようにして作製された一対の電極の少なくとも一方の表面に、カルコゲナイド層、ハロゲン化金属層又は金属酸化物層（以下、これらを表面層ということがある。）を配置するのが好ましい。具体的

には、発光層側の陽極表面にケイ素やアルミニウムなどの金属のカルコゲナイド（酸化物を含む）層を、また、発光層側の陰極表面にハロゲン化金属層又は金属酸化物層を配置するのがよい。これにより、駆動の安定化を図ることができる。

上記カルコゲナイドとしては、例えば $\text{SiO}_x$  ( $1 \leq x \leq 2$ )、 $\text{AlO}_x$  ( $1 \leq x \leq 1.5$ )、 $\text{SiON}$ 、 $\text{SiAlON}$ などが好ましく挙げられ、ハロゲン化金属としては、例えば $\text{LiF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、フッ化希土類金属などが好ましく挙げられ、金属酸化物としては、例えば $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ などが好ましく挙げられる。

さらに、本発明の有機EL素子においては、このようにして作製された一対の電極の少なくとも一方の表面に電子伝達化合物と還元性ドーパントの混合領域又は正孔伝達化合物と酸化性ドーパントの混合領域を配置するのも好ましい。このようにすると、電子伝達化合物が還元され、アニオンとなり混合領域がより発光層に電子を注入、伝達しやすくなる。また、正孔伝達化合物は酸化され、カチオンとなり混合領域がより発光層に正孔を注入、伝達しやすくなる。好ましい酸化性ドーパントとしては、各種ルイス酸やアクセプター化合物がある。好ましい還元性ドーパントとしては、アルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、希土類金属及びこれらの化合物がある。

本発明の有機EL素子においては、発光層は、

- ①注入機能；電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能
- ②輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能
- ③発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能を有する。

この発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成さ

れた薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

また、特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

本発明においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、発光層に、本発明のオリゴアリーレン誘導体からなる発光材料以外の他の公知の発光材料を含有させてもよく、また、本発明のオリゴアリーレン誘導体からなる発光材料を含む発光層に、他の公知の発光材料を含む発光層を積層してもよい。

次に、正孔注入・輸送層は、発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5 eV以下と小さい。このような正孔注入・輸送層としてはより低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6$  V/cmの電界印加時に、少なくとも $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V・秒であるものが好ましい。このような正孔輸送材料としては、本発明のオリゴアリーレン誘導体が有用であり、こり他、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

そして、この正孔注入・輸送層を形成するには、正孔注入・輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化すればよい。この場合、正孔注入・輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5 nm～5 μmである。

次に、電子注入層・輸送層は、発光層への電子の注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の

中で特に陰極との付着が良い材料からなる層である。電子注入層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が好適である。上記8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシン（一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウムを電子注入材料として用いることができる。

また、一般的に有機EL素子は、超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥が生じやすい。これを防止するために、一對の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入しても良い。

絶縁層に用いられる材料としては、例えば、酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられる。これらの混合物や積層物を用いてもよい。

次に、本発明の有機EL素子を作製する方法については、例えば上記の材料及び方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、及び必要に応じて電子注入層を形成し、最後に陰極を形成すればよい。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

以下、透光性基板上に、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例について説明する。

まず、適当な透光性基板上に、陽極材料からなる薄膜を1  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは10～200 nmの範囲の膜厚になるように、蒸着法あるいはスパッタリング法により形成し、陽極とする。次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホー

ルが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物（正孔注入層の材料）、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度  $50 \sim 450^\circ\text{C}$ 、真空度  $10^{-7} \sim 10^{-3} \text{ torr}$ 、蒸着速度  $0.01 \sim 50 \text{ nm/秒}$ 、基板温度  $-50 \sim 300^\circ\text{C}$ 、膜厚  $5 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$  の範囲で適宜選択することが好ましい。

次に、この正孔注入層上に発光層を設ける。この発光層の形成も、本発明に係る発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピンコート法、キャスト法等の方法により、発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層の形成と同様な条件範囲の中から選択することができる。膜厚は  $10 \sim 40 \text{ nm}$  の範囲が好ましい。

次に、この発光層上に電子注入層を設ける。この場合にも正孔注入層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔注入層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。

そして、最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。陰極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし、下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

以上の有機EL素子の作製は、一回の真空引きで、一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

この有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、 $3 \sim 40 \text{ V}$  の電圧を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加した場合には、陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ均一な発光が観測される。この場合、印加する交流の波形は任意でよい。



次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 実施例 1 (2,6-ビス(2-ナフチル)ピレン (CH1) の合成)

Ar雰囲気下、2,6-ジブロモピレン3g、2-ナフタレンボロン酸3.6g (東京化成社製) 及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.36g (広島和光社製) をトルエン100ml 中に溶かし、これに炭酸ナトリウム5gを24mlの水に溶かしたものを加え、10時間還流した後、一晩放置した。

反応混合物を濾過し、水、メタノール、アセトンで洗浄して2.9gの淡黄色固体を得た。

この化合物のFD-MS (フィールドディソープションマス分析) を測定したところ、 $C_{36}H_{22}=454$  に対し、 $m/z = 454$  が得られたことから、この化合物を2,6-ビス(2-ナフチル)ピレン (CH1) と同定した (収率77%)。

#### 実施例 2 (6,12-ビス(1-ナフチル)-クリセン (CH2) の合成)

Ar雰囲気下、6,12-ジブロモクリセン3g、1-ナフタレンボロン酸4g (東京化成社製) 及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.36g (広島和光社製) をトルエン100ml 中に溶かし、これに炭酸ナトリウム5gを24mlの水に溶かしたものを加え、10時間還流した後、一晩放置した。

反応混合物を濾過し、水、メタノール、アセトンで洗浄して3.2gの淡黄色固体を得た。

この化合物のFD-MS を測定したところ、 $C_{38}H_{24}=480$  に対し、 $m/z = 480$  が得られたことから、この化合物を6,12-ビス(1-ナフチル)-クリセン (CH2) と同定した (収率85%)。

#### 実施例 3 (6,12-ビス(9-フェナンスリル)-クリセン (CH3) の合成)

Ar雰囲気下、6,12-ジブロモクリセン3g、9-フェナンスレンボロン酸5g (東京化成社製) 及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.36g

(広島和光社製)をトルエン100ml 中に溶かし、これに炭酸ナトリウム5gを24mlの水に溶かしたものを加え、10時間還流した後、一晩放置した。

反応混合物を濾過し、水、メタノール、アセトンで洗浄して4.2gの淡黄色固体を得た。

この化合物のFD-MS を測定したところ、 $C_{16}H_{18}=580$  に対し、 $m/z = 580$  が得られたことから、この化合物を6, 12-ビス(9-フェナンスリル)-クリセン(CH 3)と同定した(収率93%)。

#### 実施例 4 (6, 12-ビス(2-ターフェニル)-クリセン(CH 4)の合成)

Ar雰囲気下、6, 12-ジプロモクリセン3g、2-ターフェニルボロン酸5g及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.36g (広島和光社製)をトルエン100ml 中に溶かし、これに炭酸ナトリウム5gを24mlの水に溶かしたものを加え、10時間還流した後、一晩放置した。

反応混合物を濾過し、水、メタノール、アセトンで洗浄して4.2gの淡黄色固体を得た。

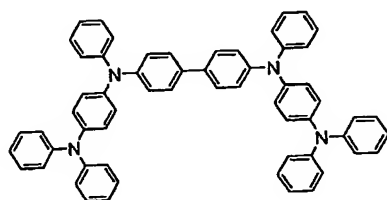
この化合物のFD-MS を測定したところ、 $C_{24}H_{26}=684$  に対し、 $m/z = 684$  が得られたことから、この化合物を6, 12-ビス(2-ターフェニル)-クリセン(CH 4)と同定した(収率79%)。

#### 実施例 5 (有機EL素子の製造)

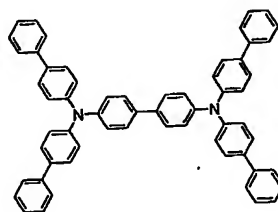
25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマテック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmの下記N, N'-ビス(N, N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル膜(以下、TPD232膜)を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。続いて、このTPD232膜上

に膜厚 20 nm の下記 N, N, N', N' -テトラ(4-ビフェニル)-ジアミノビフェニレン膜(以下、TBDB 膜)を成膜した。この膜は正孔輸送層として機能する。さらに、この TBDB 膜上に、発光材料(ホスト材料)として膜厚 40 nm の CH1 を蒸着し成膜した。同時に発光分子(ドーパント)として、下記のスチリル基を有するアミン化合物 D1 を CH1 に対し、重量比で CH1 : D1 = 40 : 2 で蒸着した。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚 10 nm の Alq 膜を成膜した。これは、電子注入層として機能する。この後、還元性ドーパントである Li (Li 源: サエスゲッター社製)と Alq を二元蒸着させ、電子注入層(陰極)として Alq : Li 膜(膜厚 10 nm)を形成した。この Alq : Li 膜上に金属 Al を蒸着させ金属陰極を形成し有機 EL 素子を形成した。

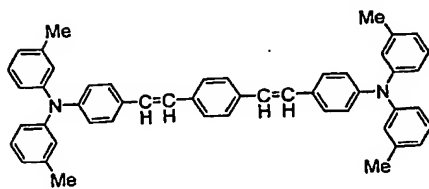
得られた有機 EL 素子について、発光輝度 100 nit 付近の発光効率を測定し、その結果を表 1 に示す。



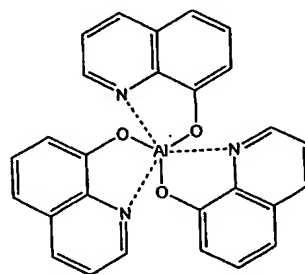
TPD232



TBDB



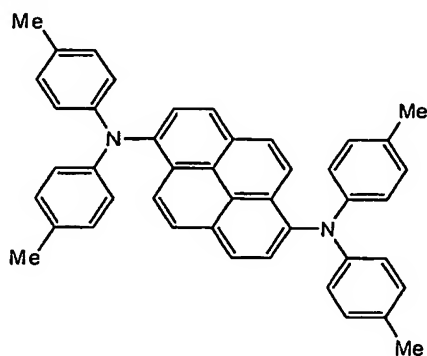
D 1



Al q

## 実施例 6 (有機 EL 素子の製造)

実施例 5 において、ドーパントとしてスチリル基を有するアミン化合物 D 1 の代わりに、下記芳香族アミン D 2 を用いたこと以外は同様にして有機 EL 素子を製造し、同様に発光効率を測定した。その結果を表 1 に示す。



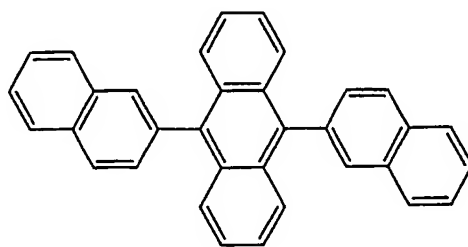
D2

## 実施例 7 ~ 12 (有機 EL 素子の製造)

実施例 5 において、ホスト材料及びドーパントとして、表 1 に示すものを用いたこと以外は同様にして有機 EL 素子を製造し、同様に発光効率を測定した。それらの結果を表 1 に示す。

## 比較例 1 (有機 EL 素子の製造)

実施例 5 において、ホスト材料として CH 1 の代わりに、下記化合物 an 1 を用いたこと以外は同様にして有機 EL 素子を製造し、同様に発光効率を測定した。その結果を表 1 に示す。



an1

## 比較例 2（有機 EL 素子の製造）

比較例 1 において、ドーパントとしてスチリル基を有するアミン化合物 D 1 の代わりに、芳香族アミン D 2 を用いたこと以外は同様にして有機 EL 素子を製造し、同様に発光効率を測定した。その結果を表 1 に示す。

表 1

	発光層		発光効率 (cd/A)	発光色
	ホスト材料	ドーパント		
実施例 5	CH1	D1	11.1	青
実施例 6	CH1	D2	11.5	青
実施例 7	CH2	D1	10.5	青
実施例 8	CH2	D2	10.7	青
実施例 9	CH3	D1	10.2	青
実施例 10	CH3	D2	10.4	青
実施例 11	CH4	D1	10.3	青
実施例 12	CH4	D2	10.6	青
比較例 1	an1	D1	9.0	青
比較例 2	an1	D2	9.3	青

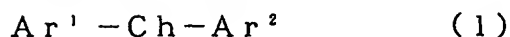
表 1 に示したように、実施例 5 ～ 12 の有機 EL 素子は、比較例 1 及び 2 に対して、発光効率が高い青色発光が得られた。

## 産業上の利用可能性

以上、詳細に説明したように、本発明のオリゴアリーレン誘導体を利用した有機 EL 素子は、高い発光効率の青色発光が得られる。このためフルカラー用の有機 EL 素子として有用である。

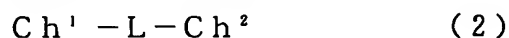
## 請求の範囲

1. 下記一般式(1)又は(2)で表されるオリゴアリーレン誘導体。



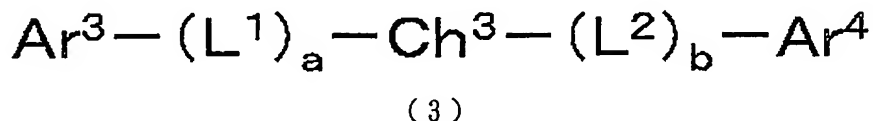
(式中、Chは、少なくともひとつの置換もしくは無置換の核炭素数14～20の縮合芳香族環を有する基である。

Ar<sup>1</sup> 及びAr<sup>2</sup> は、それぞれ置換もしくは無置換の核原子数5～30のアリール基であり、同一でも異なってもよい。)



(式中、Lは連結基である。Ch<sup>1</sup> 及びCh<sup>2</sup> は、それぞれ少なくともひとつの置換もしくは無置換の核炭素数14～20の縮合芳香族環を有する基であり、同一でも異なってもよい。)

2. 下記一般式(3)又は(4)で表されるオリゴアリーレン誘導体。

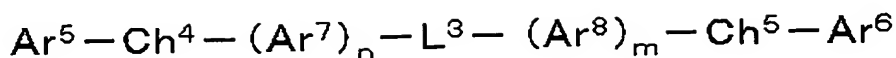


(式中、Ch<sup>3</sup> は、置換もしくは無置換の核炭素数14～20のアリーレン基である。

L<sup>1</sup> 及びL<sup>2</sup> は、それぞれ連結基であり、同一でも異なってもよい。a及びbは、それぞれ0～1の整数である。

Ar<sup>3</sup> 及びAr<sup>4</sup> は、それぞれ置換もしくは無置換の核原子数5～30のアリール基であり、同一でも異なってもよい。

ただし、Ch<sup>3</sup> が置換もしくは無置換のピレン残基である場合、Ar<sup>3</sup> 及び／又はAr<sup>4</sup> は、置換もしくは無置換のβ-ナフチル誘導体である。)



(4)

(式中、 $\text{L}^3$  は連結基である。 $\text{Ch}^4$  及び  $\text{Ch}^5$  は、それぞれ置換もしくは無置換の核原子数 14～20 のアリーレン基であり、同一でも異なってもよい。

$\text{Ar}^5$  及び  $\text{Ar}^6$  は、それぞれ置換もしくは無置換の核原子数 5～30 のアリーレン基であり、同一でも異なってもよい。

$\text{Ar}^7$  及び  $\text{Ar}^8$  は、それぞれ置換もしくは無置換の核原子数 5～30 のアリーレン基であり、同一でも異なってもよい。 $n$  及び  $m$  は、それぞれ 0～1 の整数である。)

3. 一般式(1)及び(2)において、それぞれ縮合芳香族環が、フェナンスレン、ピレン、クリセン、トリフェニレン及びペリレンから選ばれるものである請求項1に記載のオリゴアリーレン誘導体。

4. 一般式(3)における  $\text{Ch}^3$  のアリーレン基が、フェナンスレン、ピレン、クリセン、トリフェニレン及びペリレンから選ばれる2価の残基であり、一般式(4)における  $\text{Ch}^4$  及び  $\text{Ch}^5$  のアリーレン基が、それぞれフェナンスリレン基、ピレニレン基、クリセニレン基、トリフェニレニレン基及びペリレニレン基から選ばれる基である請求項2に記載のオリゴアリーレン誘導体。

5. 有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料である請求項1～4のいずれかに記載のオリゴアリーレン誘導体。

6. 有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送材料である請求項1～4のいずれかに記載のオリゴアリーレン誘導体。

7. 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、請求項1～4のいずれかに記載のオリゴアリーレン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子

。

8. 前記発光層が、請求項1～4のいずれかに記載のオリゴアリーレン誘導体を含有する請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

9. 前記発光層が、請求項1～4のいずれかに記載のオリゴアリーレン誘導体を主成分として含有する請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10. 前記発光層が、さらにアリールアミン化合物を含有する請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

11. 前記発光層が、さらにスチリルアミン化合物を含有する請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

12. 前記有機薄膜層が正孔輸送層を有し、該正孔輸送層が、請求項1～4のいずれかに記載のオリゴアリーレン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

13. 前記正孔輸送層が、請求項1～4のいずれかに記載のオリゴアリーレン誘導体を主成分として含有する請求項12に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

14. 青色発光する請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。